Zur Kenntnis

der

seltnen Erden des Cerits.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät
(II. Sektion)

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Ludwig Stützel
aus Windisch-Eschenbach.

München
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrasse Nr. 1
1899.

Zur Kenntnis

der

seltnen Erden des Cerits.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät
(II. Sektion)

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Ludwig Stützel
aus Windisch-Eschenbach.

ACAD
LUDWIG MAX
BIBL.

München
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrasse Nr. 1
1899.

Seinen lieben Eltern

in dankbarer Liebe gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548318_0163

Die vorliegende Arbeit entstand auf Veranlassung und unter der liebenswürdigen Leitung des Herrn Professors Dr. W. Muthmann.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer, sowie Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer für ihr lebhaftes Interesse und ihre gütige Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Durch eine Reihe von langwierigen Untersuchungen ist in den letzten Jahrzehnten unsere Kenntnis über die gefärbten Erden des Cerits wesentlich gefördert worden. Insbesondere gilt dies von Praseodym, welches durch die eigenartig grüne Färbung seiner Salze, sowie durch ein relativ einfaches, aus nur fünf Bändern bestehendes Absorptionsspektrum im sichtbaren Teile des Spektrums ausgezeichnet, verhältnismässig am leichtesten in reinem Zustande erhalten werden kann. Es beweisen dies von Shapleigh und von Scheele[1]) hergestellte Präparate. Der erstere erhielt im Laboratorium der Welsbach Light Compagnie in Gloucester durch wiederholtes Umkrystallisieren der Ammondoppelnitrate grosse Quantitäten von Praseodymmaterial, welches als Verunreinigung nur Lanthan, aber kein Neodym und Samarium enthielt; dieses Shapleigh'sche Material hat gedient zu Atomgewichtsbestimmungen von Brauner[2]) und von Jones[3]), sowie zu Untersuchungen von Muthmann und Roelig.[4]) V. Scheele hat sein Material selbst aus 100 kg Monazitsand dargestellt und ebenfalls ein reines, neodym- und samariumfreies Praseodym erhalten. Die zuverlässigste Atomgewichtsbestimmung dürfte von Scheele ausgeführt worden sein, welcher 140,4 erhielt; gut damit überein stimmt der Wert von H. C. Jones mit 140,45, so dass das Atomgewicht des Elementes etwa $140^1/_2$ betragen dürfte. Allerdings steht dieser Zahl der von Brauner erhaltene Wert von 141 gegenüber.

In der von der Deutschen chemischen Gesellschaft vor nicht langer Zeit publizierten Atomgewichtstabelle ist Praseodym noch mit einem

---

1) C. v. Scheele, Zeitschr. f. anorg. Chemie 17, 310 und 18, 352 (1898) und B. Heft 3, 409 (1899).

2) Brauner, Journ. Chem. Soc. 191, 70.

3) H. C. Jones, Amer. Chem. J. 20, 345.

4) Muthmann u. Roelig, Zeitschr. f. anorg. Chem. 16, 450 u. B. 31, 1718.

Fragezeichen versehen und das Atomgewicht zu 140 angegeben. Dies Fragezeichen soll wohl bedeuten, dass die elementare Natur des Praseodym noch nicht völlig festgestellt sei. Nach den schönen, oben erwähnten Arbeiten ist ein solcher Zweifel wohl nicht mehr gerechtfertigt.

Schon Auer v. Welsbach[1]), der Entdecker des Elementes, betonte in seiner ersten Veröffentlichung, dass das Praseodym durch Umkrystallisieren von Alkalidoppelnitraten sicher nicht weiter zerlegt werden könne, da sich die relative Helligkeit der Absorptionsstreifen nicht weiter ändert; zu demselben Ergebnis kam auch v. Scheele. Muthmann in Gemeinschaft mit Böhm hat durch langes Fraktionieren verschiedenartigster Salze Praseodympräparate erhalten, welche bei weiterem Krystallisieren sich als völlig unabänderlich erwiesen. Herr Professor Muthmann wird über diese Arbeit demnächst berichten.

Gegen die einheitliche Natur des Praseodyms haben sich hauptsächlich vier Chemiker ausgesprochen, nämlich Krüss und Nilson[2]), ferner Crookes[3]), Schottländer[4]) und endlich Bettendorf[5]); auch die Abhandlung von Forsling[6]) ist zu erwähnen. Krüss und Nilson, sowie Crookes sind der Ansicht, dass jeder Linie im Spektrum der Didymerden ein eigenes Element entspricht; wir hätten dann im Didym nicht weniger als etwa 30 Elemente, denn so viel Absorptionslinien finden sich nach den schönen und eingehenden Untersuchungen Forslings im Didym. Und wirklich, wenn man die Publikationen der obengenannten fünf Autoren durchsieht, so könnte man auf die Idee kommen, dass jene ursprünglich Crookes'sche Ansicht richtig sei. Denn Crookes behauptet, dass sich sämtliche Banden bis auf die breite violette Linie λ 443 durch basische Methoden wegfraktionieren lassen; Schottländer will ein Neodympräparat erhalten haben, welches von den Praseodymbanden nur noch die zweite blaue λ 469 zeigte, und Bettendorf glaubte, die gelbe Linie aus dem Praseodym wegfraktioniert zu haben, so dass also demnach das Praseodym wenigstens aus vier Elementen bestehen würde.

---

1) Auer v. Welsbach, Monatsh. f. Chem. 6, 477.

2) Krüss u. Nilson, B. 20, 2134 u. 3067 u. B. 21, 585.

3) Crookes, Journ. of the Chem. Society 55, 259.

4) Schottländer, B. 25, 1, 378 u. 569.

5) Bettendorf, Ann. 256, 159.

6) Forsling, Bihang till kongl. svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar 18, 1 Nr. 4 u. Nr. 10.

Bettendorf zunächst ist von Scheele widerlegt worden und ist den Argumenten v. Scheeles nichts weiteres hinzuzufügen. Was die Beobachtung Schottländers anbelangt, so wird Herr Professor Muthmann über dieselbe demnächst Näheres berichten. Derselbe hat die Versuche des Genannten mit Bastnäsceritmaterial wiederholt und gefunden, dass beim Umkrystallisieren der Doppelnitrate die Konturen der Linie λ 469 zwar etwas verschwimmen, diese Linie aber durchaus nicht ihre relative Helligkeit im Verhältnis zu den übrigen Praseodymlinien ändert und Schottländers Diγ demnach wohl kaum existieren dürfte. Die Angaben von Krüss und Nilson sowie Crookes endlich, welche in der Literatur schon öfters besprochen wurden, sind zu vager Natur, als dass sie wirklich zu Schlüssen bezüglich der Einheitlichkeit des Praseodyms verwendet werden könnten. Krüss und Nilson haben wohl kaum Versuche zur Trennung gemacht und es geht aus ihren Angaben nicht hervor, wie viel von den farblosen Erden Cer, Lanthan, Yttrium und Ytterbium noch in ihren Präparaten vorhanden waren, und so lange darüber nicht Anhaltspunkte vorliegen, ist es ganz zwecklos, Schlüsse aus Spektralbeobachtungen ziehen zu wollen. Crookes auf der anderen Seite scheint seine Fraktionierungen nicht weit genug getrieben zu haben und ist er zu einem einheitlichen Körper auch gar nicht gelangt.

Um obiges noch einmal zusammenzufassen: in allen Fällen, wo durch fortgesetztes Fraktionieren, sei es von Material aus Monazit oder Bastnäscerit versucht worden ist, ein nicht mehr veränderliches Produkt zu bekommen, ergab sich eine Erde vom Atomgewicht $140^1/_2$ und Absorptionsstreifen λ 596,6, λ 591,7, λ 481,3, λ 468,7 und λ 443,5 und hat man nach dem jetzigen Stand der Forschung Praseodym als Element zu betrachten. Ganz ausgeschlossen ist eine weitere Trennung jedoch nicht, indessen höchst unwahrscheinlich.

Von den übrigen gefärbten Erden des Didyms, dem Neodym und dem Samarium habe ich mich nur mit dem ersteren beschäftigt; mein Ausgangsmaterial enthielt so wenig Samarium, dass es von vornherein aussichtslos war, dieses Element zu gewinnen; nur sehr konzentrierte Lösungen zeigten die blaue Samariumlinie λ 463,2, von den übrigen Linien dieses Elementes habe ich nichts wahrnehmen können.

Was das Neodym anbelangt, so ist es sicherlich viel schwieriger im reinen Zustande zu erhalten, als das Praseodym; vollkommen praseodymfreies Neodym ist überhaupt noch nicht dargestellt worden; selbst Auer v. Welsbachs Präparat enthielt nach L. Haitinger[1])

1) Monatshefte 1891, 12, 362.

noch fremde Erden nnd Shapleighs Salze sind auch nicht praseodymfrei; ich verweise in dieser Hinsicht auf die Publikationen von Brauner[1]) und Muthmann und Roelig.[2])

Bezüglich der Einheitlichkeit des Neodyms lässt sich viel schwieriger etwas Definitives sagen als über das Praseodym. Die Zahl der Linien ist eine viel grössere und die Untersuchung wird noch besonders dadurch erschwert, dass in Neodymsalzlösungen die Absorptionsbanden sowohl durch Konzentrationsänderung als auch durch Anderung des säurebildenden Bestandteiles einmal in einzelne Linien aufgelöst werden, andererseits auch ihre Wellenlänge ganz erheblich ändern. Beim Praseodym fällt diese Eigenschaft viel weniger in's Gewicht als bei dem so überaus komplizierten Neodymspektrum.

Als ein Beispiel für obige Behauptung mögen die Beobachtungen von Forsling angeführt sein. Das auffallende Band im Gelb des Neodymspektrums, welches sich bei konzentrierten Lösungen von λ 570 bis λ 590 erstreckt, vermochte Forsling in sechs getrennte Bänder aufzulösen, indem er eine neutrale Chloridlösung vorsichtig verdünnte und die denkbar stärkste Lichtquelle, nämlich das Sonnenlicht, verwendete. Es sei ausdrücklich bemerkt, dass die vielen in der Literatur angegebenen Absorptionsstreifen niemals gleichzeitig im Spektrum sichtbar sind, sondern successive beim Konzentrieren oder Verdünnen der Lösung ineinander fliessen bezw. ganz verschwinden. Forsling hat sich ja der Mühe unterzogen, dies eingehend zu studieren, und verweise ich auf dessen schöne und übersichtliche Zeichnung.

Es ist mir nicht gelungen, ein vollkommen einwurfsfreies Neodymmaterial herzustellen; ganz konnte das Praseodym nicht entfernt werden, und des weiteren zeigen die Präparate jene merkwürdige Linie λ 475, von welcher sowohl Auer v. Welsbach als auch Crookes fanden, dass sie sich erst im Neodym entfernen lässt, eine Angabe, welche ich bestätigen kann. Doch enthielten die von mir untersuchten Präparate nur kleine Mengen fremder Körper; der Hauptsache nach hatte ich jenes Präparat zur Verfügung, welches von Auer v. Welsbach und Forsling als Neodym bezeichnet wird. Letzterer hatte für Neodym folgende Linien angegeben: λ 689,2, λ 679,8, λ 672,0, λ 636,0, λ 628,5, λ 625,0, λ 621,5, λ 583,4, λ 580,8, λ 578,5, λ 575,4, λ 573,3, λ 571,6, λ 532,3, λ 525,4, λ 521,6, λ 520,5,

1) l. c.
2) l. c.

λ 512,0, λ 511,0, λ 508,9, λ 474,5, λ 459,5, λ 434,0, λ 432,5, λ 427,3, λ 380,6, λ 380,0.

In der beigefügten Tafel geben Nr. 1, 2, 3 und 4 ein ungefähres Bild, wie das Absorptionsspektrum des Neodyms in einem mit Rutherford-Prisma versehenen Spektralapparat erscheint.

Die Abhängigkeit der Wellenlängen im Absorptionsspektrum vom säurebildenden Bestandteil der Salze.

Schon im Jahre 1866 hat Bunsen[1]) die Beobachtung gemacht, dass das Spektrum der Didymsalze sich mit Änderung des sauren Bestandteiles verschiebt. Er untersuchte das Chlorid, das Sulfat und das Acetat und beobachtete, dass bei diesen Salzen die Streifengruppen in der Ordnung der wachsenden Molekulargewichte der wasserfreien Salze nach dem roten Ende des Spektrums hin verschoben werden. Er verglich diese merkwürdige Erscheinung mit der Tonveränderung, welche eine Zungenpfeife durch Veränderung der Länge ihrer Röhre erleidet. So viel mir bekannt, ist diese zuerst von Bunsen beobachtete merkwürdige Erscheinung nicht näher verfolgt worden, obwohl dieselbe für die Chemie der Didymerden von grösster Wichtigkeit ist und eine Ausserachtlassung dieser Verhältnisse bei der Beurteilung eines Präparates zu den grössten Irrtümern führen kann. Vorgreifend sei nur ein Beispiel angeführt:

Herr Prof. Muthmann versuchte Neodym von Praseodym durch Umkrystallisieren der Kaliumdoppelkarbonate zu trennen und glaubte eine Zeit lang, diesen Zweck durch wenige Krystallisationen erreichen zu können, da nach etlichen Fraktionen das Praseodymspektrum vollkommen verschwand. Eine nähere Untersuchung zeigte jedoch, dass diese Meinung durchaus irrtümlich war, denn in der Lösung des genannten Kaliumdoppelkarbonates verschwinden die Praseodymlinien bei nur mässiger Verdünnung fast vollständig, während die Neodymlinien namentlich im gelben Teile des Spektrums viel stärker hervortreten als bei anderen Salzen.

Die beigedruckte Tafel gibt eine Übersicht über die Abweichungen, welche sich im Spektrum bei Änderung des säurebildenden Bestandteiles der Salze vollziehen. Fig. 3—7 beziehen sich auf etwa 1proz. Lösungen; schon zwischen Nitrat und Chlorid besteht beim Neodym ein recht wesentlicher Unterschied, welcher besonders im

1) Bunsen, Annalen d. Physik und Chemie 128, 100.

Grün auffällig ist. In Nitratlösungen – dieselben enthielten immer etwas freie Salpetersäure — erscheint eine einzelne etwas verschwommene Linie bei λ 522, welche sich in Chloridlösungen in zwei deutlich von einander getrennte Linien λ 525,5 und λ 521,5 auflöst. Forsling beobachtete in seinen neutralen Chloridlösungen eine dritte schwache Linie bei λ 520,5. Auch die gelben Linien erscheinen beim Chlorid etwas anders als beim Nitrat, wie aus beifolgender Figur ersichtlich. Auf eine eingehende Darstellung des Neodymchloridspektrums kann verzichtet werden, da Forsling eine solche gegeben hat und mir die optischen Hilfsmittel, über welche Forsling verfügte, nicht zu Gebote standen. Fig. 5 zeigt das Spektrum einer Lösung von Nd_2O_3 in Äthylidenmilchsäure, die Lösung enthielt wie alle übrigen ein Teil Nd_2O_3 auf hundert Teil Lösung. Man sieht hier deutlich, dass die Hauptdunkelheitsmaxima nach dem roten Ende des Spektrums hin verschoben sind. Noch mehr tritt dies hervor in Fig. 6: Acetatlösung. Und eine Karbonatlösung endlich zeigt ein vom Nitrat so verschiedenes Spektrum, dass die Farbe der Lösung gänzlich geändert erscheint.

Eine Karbonatlösung der Ceriterden erhält man nach den Beobachtungen von André Job[1]) leicht, indem man die Hydroxyde in eine 40proz. siedende Kaliumkarbonatlösung einträgt. Die Erden sind darin, wie oben erwähnt, wahrscheinlich als Kaliumdoppelkarbonate enthalten, denn wie Herr Prof. Muthmann fand und später ausführlicher mitteilen wird, scheiden sich beim Verdünnen der Lösungen Krystalle der Doppelsalze von der allgemeinen Formel $R_2(CO_3)_3 . 2K_2CO_3 . 20H_2O$ in nadelförmigen Krystallen ab.

Stellt man eine solche Karbonatlösung von Neodym her, so besitzt dieselbe nicht die schön himbeerrote Farbe, welche Neodymnitrat und Chloridlösungen zeigen, sondern eine ziemlich intensiv blaue Färbung, was offenbar davon herrührt, dass die Intensität der Banden im Gelb sehr stark zunimmt, während dieselbe im Grün entsprechend zurückgeht. Die Bande im Violett λ 432 bis λ 434 war in der Karbonatlösung nicht mehr wahrzunehmen. Zu gleicher Zeit findet eine bedeutende Änderung der Wellenlänge statt und zwar für die intensive mittlere Bande im Gelb um $7^1/_2$ λ nach dem Rot zu. Merkwürdiger Weise erschien in der Karbonatlösung auch noch eine schöne deutliche Absorptionslinie im Orange λ 600,5, welche bei den Salzen mit

1) André Job, C. r. d. l'Acad. des sciences 128, 178.

starken Mineralsäuren gar nicht, in der Acetatlösung aber viel schwächer und zwar bei λ 597 sichtbar war.

Im allgemeinen muss man sagen, dass das Spektrum der Karbonatlösung von dem der Nitratlösung und Chloridlösung ein völlig verschiedenes ist, wie ja auch die Farbe der Lösung von Rot in Blau übergegangen ist, und wenn ich auch durch Bunsens Beobachtungen auf gewisse Änderungen im Spektrum vorbereitet war, hatte ich doch nicht geglaubt, solchen ausserordentlichen Verschiedenheiten zu begegnen.

Auch das Spektrum einer Praseodymkaliumkarbonatlösung ist völlig verschieden von dem einer Nitrat- oder Chloridlösung. Die Linien haben an Intensität verloren und sind verschwommen; zu gleicher Zeit, wenigstens so weit sie im Blau liegen, gegen das rote Ende des Spektrums hin verschoben; die relative Helligkeit ist eine ganz andere geworden und auch die Reihenfolge, bei welcher die Linien mit zunehmender Verdünnung verschwinden; während beim Nitrat die blaue Linie λ 444 zuletzt verschwindet, bleibt beim Karbonat die gelbe Linie am längsten bestehen.

Diese letztere Beobachtung scheint mir ein wichtiges Argument zu sein gegen die „One band one element"-Theorie von Crookes.[1]) Aus dem Umstande, dass beim Verdünnen einer Didymnitratlösung verschiedene Bande im Spektrum nicht gleichzeitig, sondern successive unsichtbar werden, vermeint Crookes den Schluss ziehen zu können, dass jeder Bande ein besonderes Element angehören müsse. Wenn nun aber bewiesen ist, dass gerade die Bande λ 444, welche in Nitratlösungen am längsten bleibt, in der Carbonatlösung zuerst verschwindet und andererseits bei Anwendung desselben Präparates die im Nitrat sehr bald verschwindende Bande λ 596,5 (gelb) in der Karbonatlösung am längsten bestehen bleibt, so ist damit der Beweis geliefert, dass jene Schlussfolgerung von Crookes hinfällig ist. Es scheint auch dies für die Einheitlichkeit des Praseodyms zu sprechen.

Dass auch der Gehalt an freier Säure auf das Absorptionsspektrum von gefärbten Erden von Einfluss ist, ist von Lecoq de Boisbaudrau[2]) und Soret[3]) bewiesen worden.

Es dürfte sehr schwer sein, über den Grund der geschilderten merkwürdigen Erscheinungen etwas auszusagen. In Betrachtung der

---

1) Chem. News 54, 27 u. Journal of Chem. Soc. 55, 264.
2) C. r. 88, 1167.
3) C. r. 91, 378.

beigebenen Tafel kommt man auf die Idee, dass Karboxylgruppen die Farbe der Lösungen am meisten beeinflussen; das Spektrum des Karbonates ist gegen das des Chlorides am meisten verändert, während Lactat und Acetat zwischen beiden stehen; doch liegen der Beobachtungen noch zu wenige vor, um etwas Bestimmtes aussagen zu können. Eines dürfte sicher sein, nämlich dass das Absorptionsspektrum nicht abhängig ist vom Molekulargewicht der wasserfreien Salze, wie Bunsen aus seinen an drei Salzen angestellten Beobachtungen schloss.

Im Sinne der Theorie der Lösungen ist wohl anzunehmen, dass die beschriebenen Farbenänderungen hervorgerufen werden durch Änderungen im Dissociationszustand der Lösung; es müssen in der Acetat- und Karbonatlösung wesentlich andere Jonen sich befinden, als in der Nitrat- und Chloridlösung. Welcher Art aber diese Verschiedenheiten sind, kann man nicht wissen. Eine eingehendere Forschung würde sicherlich einen schönen Beitrag zu dem viel besprochenen Problem von der Farbe der Jonen liefern. Es erinnert übrigens diese Farbe der Lösungen an den merkwürdigen Pleochroismus von Didymsalzen, welcher von Bunsen[1]) sowie von Becquerel[2]) untersucht worden ist.

Quantitative Bestimmung von Neodym und Praseodym mit Hilfe der Absorptionsspektralanalyse.

Nachdem man erkannt hat, dass in den Ceriterde enthaltenden Mineralien, also Cerit, Alanit, Orthit, Fluocerit u. s. w. neben Cer und Lanthan der Hauptsache nach noch zwei durch ihr Spektrum unterschiedene Elemente, nämlich Praseodym und Neodym sich finden, musste es wünschenswert erscheinen, diese Elemente quantitativ neben einander bestimmen zu können. Gewichtsanalytische sowie auch massanalytische Methoden versagen im allgemeinen bei der Analyse der Ceriterdengemische. In den meisten Mineralanalysen findet man Cer neben Lanthan und Didym besonders angeführt und zwar pflegte man das Cer in der Weise zu bestimmen, dass man die Oxyde an der Luft bis zur Gewichtskonstanz glühte, dann mit Salzsäure kochte und das freiwerdende Chlor bestimmte. Aus der Menge desselben wurde dann unter der Annahme, dass nur Cer ein durch Salz-

1) Bunsen, P. A. 128, 100.
2) Becquerel, C. r. 104, 165, 777 u. 1691 u. C. r. 108, 282.

säure reduzierbares Dioxyd bildet, dieses letztere berechnet, der Rest dann als Lanthan und Didym betrachtet.

Diese Methode ist, wie vor kurzem von Mengel[1]) gezeigt wurde, zweifellos nicht richtig, denn beim Glühen an der Luft bildet nicht nur das Cer, sondern auch das Praseodym ein Dioxyd, das ebenfalls in Salzsäure unter Chlorentwicklung zu einem Trichlorid sich auflöst. Es ist also in den bis jetzt bekannten Analysen der ceriterdehaltigen Mineralien Cer und Praseodym einerseits, Lanthan und Neodym andererseits zusammen bestimmt worden und wenn es nun gelingt, Neodym und Praseodym zu bestimmen, so ist damit ein Mittel gegeben, die wahre quantitative Zusammensetzung dieser Erdgemische aufzufinden. Es ist dies nicht nur wichtig für den Chemiker, welcher sich die Aufgabe stellt, die Mineralien auf die darin enthaltenen Metalle zu verarbeiten, sondern auch von grossem theoretischen Interesse. Wissen wir doch gar nicht, ob das Mengenverhältnis von Neodym zu Praseodym in den in der Natur vorkommenden Mineralien ein konstantes ist oder ob dasselbe wechselt.

Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche hatten den Zweck, eine diesbezügliche Methode auszuarbeiten und ihre Anwendbarkeit an künstlich hergestellten Gemischen, sowie an in der Natur vorkommenden Silicaten darzuthun. Es ist schon einmal ein Versuch gemacht worden, die Elemente des Didyms mit Hilfe der Spektralanalyse quantitativ neben einander zu bestimmen, und zwar von Schottländer[2]), indessen mit völlig negativem Erfolge. Schottländer gelang es nicht, einigermassen stimmende Zahlen mit Hilfe der Methode zu erhalten, doch scheint aus seinen eigenen Bemerkungen hervorzugehen, dass der Fehler nicht in der Methodik, sondern entweder in seinem Apparate oder in dem Mangel an Empfindlichkeit der Augen des Beobachters für kleinere Lichtunterschiede gelegen hat. Er schreibt nämlich, dass auch beim Chromalaun genügend übereinstimmende Resultate bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen nicht hätten erhalten werden können, während doch, wie Vierordt[3]) dargethan hat, bei richtiger Anwendung der spektralanalytischen Methode der Chromalaun in Lösung sehr genau quantitativ bestimmt werden kann. Die von mir angestellten Versuche

---

1) Mengel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 67.

2) Berichte 25, 1, 569.

3) Vierordt, Die Anwendung des Spektralapparates zur quantitativen chem. Analyse, Tübingen 1873, S. 96.

ergaben, dass die Spektralanalyse ein vorzügliches Mittel liefert, Praseodym und Neodym neben einander, sowie auch in Mischungen mit anderen farblosen Salzen ihrer Menge nach zu bestimmen.

Der von mir verwendete Spektralapparat war ein von Krüss konstruiertes Instrument mit einem einfachen Prisma von 60°, Streuung a—h = 4° 18′, der Spalt war ein symmetrischer Doppelspalt, das Absorptionsgefäss der bekannte Glastrog, der mit zwei planparallelen, genau 11 mm von einander entfernten Glasplatten versehen war und in dem sich ein 10 mm dicker sogenannter Schulz'scher Glaskörper befand; die Beleuchtungsquelle war ein gewöhnlicher Argant-Gasbrenner. Die Bestimmung des Lichtverlustes durch Reflexion am Schulz'schen Glaskörper wurde durch eine Reihe von Messungen zu ca. 4 % gefunden, so dass also die Trommel der oberen Spalthälfte bei allen Versuchen auf 96 statt auf 100 eingestellt wurde. Die Breite des Okularspaltes betrug bei den Messungen des im Gelb liegenden Neodymstreifens 60 Trommelteile = 0,3156 mm, beim grünen Neodymstreifen, sowie beim Praseodym wurde eine Breite von 55 Trommelteile = 0,2893 mm verwendet. Es berechneten sich daher folgende Wellenlängen für den gemessenen Teil des Spektrums:

Für Praseodymchlorid λ 481—482, Praseodymkarbonat λ 485—486.
„ Neodymchlorid λ 581—579 und 522—520, Neodymkarbonat λ 585—583 und λ 525—523.

Was die Ablesung der Lichtstärke anbelangt, so wurde dieselbe immer von zwei verschiedenen Beobachtern ausgeführt und die Resultate sodann verglichen. Jeder Beobachter machte 10 Ablesungen, die unter einander im allgemeinen eine Differenz von 5 % zeigten; das arithmetische Mittel der 20 von zwei, resp. der 30 von drei Beobachtern herrührenden Zahlen wurde sodann in Rechnung gebracht. Die Genauigkeit dieser Ablesungen ist im hohen Grade von der Disposition des Beobachters abhängig.

Die Berechnung der Konzentration aus den Beobachtungen ist einfach. Nach Vierordt soll man mit Hilfe einer Lösung bekannter Konzentration zunächst das Absorptionsverhältnis feststellen, eine Konstante A, welche sich aus folgender Formel ergibt:

$$A = \frac{c}{-\lg J}$$

c bedeutet die Konzentration, J die nach dem Passieren einer 10 mm dicken Schicht übrig bleibende Lichtstärke, wenn die ursprüngliche

Lichtstärke = 1 gesetzt wird. Hat man diese Konstante A einmal festgestellt, so lässt sich nach obiger Formel aus dieser Zahl und dem zu messenden J für Lösungen unbekannter Konzentration c leicht berechnen.

Statt für jeden einzelnen Fall diese Rechnung durchzuführen, habe ich es vorgezogen, Kurven zu konstruieren in der Art, dass in ein rechtwinkliges Koordinatensystem die restierenden Lichtstärken J als Abscissen, die Konzentrationen als Ordinaten eingetragen wurden; mit Hilfe dieser Diagramme kann man dann aus den Spektralbeobachtungen ohne weitere Rechnung die gesuchten Konzentrationen ablesen. Es haben diese Diagramme noch einen weiteren sehr grossen Wert, sie geben nämlich eine Übersicht über die Genauigkeit des ganzen Verfahrens. Es liefert nämlich die quantitative Spektralanalyse nur bei ganz bestimmten Konzentrationsverhältnissen einwurfsfreie und gute Werte; diese Konzentrationen wechseln mit Wellenlängen und mit der Natur des in Lösung befindlichen Salzes. Bei Besprechung der Einzelheiten ist näher auf diesen Punkt zurückzukommen.

1. Praseodym.

Verwendet wurde ein Material, welches von Shapleigh dargestellt war und das von Muthmann und Roelig durch Umkrystallisieren des Sulfates sowie durch basische Methoden (Fällen mit Magnesia) sorgfältig von Lanthan befreit wurde. Untersucht wurden die Lösungen des Chlorides, des Nitrates und des Kaliumdoppelkarbonats. Erstere wurden in der Weise hergestellt, dass das Oxyd in Salzsäure resp. Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der Salzrückstand mit reinem Wasser aufgenommen wurde. Die Karbonatlösung erhielt ich in der Weise, dass eine konzentrirte Lösung des Chlorides in 30proz. Kaliumkarbonatlösung eingegossen und so lange erwärmt wurde, bis sich der zuerst entstandene Niederschlag völlig klar gelöst hat. Die Konzentration der Lösung wurde durch direkte Analyse festgestellt.

Im Falle des Praseodyms erwies sich nur die erste Bande im Blau λ 481—482 zu Beobachtungen geeignet.

Die Ergebnisse der Beobachtungen an Lösungen verschiedener Konzentration sind in nachstehender Tabelle niedergelegt:

Praseodymchlorid λ 481—482.

Gehalt in 1 ccm c	Lichtstärke J	Extinktionscoeffiz. e	Absorbtionsverh. A
0,074938	0,093	1,03152	0,07498
0,057970	0,166	0,77990	0,07433
0,046375	0,24	0,61979	0,07482
0,0371	0,32	0,49485	0,07497
0,023188	0,488	0,31159	0,07442
0,01885	0,56	0,25182	0,07366
			Mittel 0,07453

Wirklicher Gehalt in 1 ccm	Aus d. Mittel 0,07453 gefund. Gehalt
0,074938	0,07688
0,05797	0,05812
0,04638	0,04619
0,0371	0,03688
0,02319	0,02322
0,01885	0,01877

Aus der Formel $c = A - \lg J$ berechnet

Lichtstärke	Extinktionscoeffiz.	Konzentrat.
0,70	0,15491	0,01154
0,80	0,09691	0,00722
0,90	0,04576	0,00341
0,98	0,00878	0,000654
0,05	1,30103	0,09697
0,03	1,52288	0,1135
0,01	2,00000	0,14906

Praseodymnitrat λ 481—482

Gehalt in 1 ccm c	Lichtstärke J	Extinktionscoeffiz. e	Absorptionsverh. A
0,0821	0,077	1,11351	0,07233
0,0684	0,113	0,94693	0,07223
0,05864	0,154	0,81248	0,07217
0,0456	0,237	0,62526	0,07293
0,0342	0,338	0,47109	0,07260
0,0273	0,423	0,37366	0,07306
0,0164	0,593	0,22695	0,07228
			Mittel 0,07251

Wirklicher Gehalt in 1 ccm	Aus d. Mittel gefund. Gehalt in 1 ccm
0,0821	0,0807
0,0684	0,0687
0,0586	0,0589
0,0456	0,0453
0,0342	0,0341
0,0273	0,0271
0,0164	0,01645

Praseodymkaliumkarbonat λ 486

Gehalt in 1 ccm c	Lichtstärke J	Extinktionscoeffiz. e	Absorptionsverh. A
0,0649	0,281	0,55130	0,1177
0,04056	0,455	0,34199	0,1186
0,03245	0,523	0,28150	0,1153
0,02704	0,593	0,22695	0,1191
0,0203	0,67	0,17393	0,1168
0,016225	0,725	0,13967	0,1161
0,009894	0,82	0,08619	0,1148
			Mittel 0,1169

Aus der Formel $c = A - \lg J$ berechnet

Lichtstärke	Extinktionscoeffiz.	Konzentrat.
0,90	0,04576	0,005349
0,35	0,45594	0,05329
0,20	0,69897	0,0817
0,10	1,00000	0,1169
0,05	1,30103	0,1521
0,03	1,52283	0,1781
0,01	2,00000	0,2338

Es geht nun aus diesen Tabellen hervor, dass man bei einiger Übung recht genaue Werte für das Absorptionsverhältnis erzielen kann, allerdings gilt dies nur für bestimmte Konzentrationen, beim Chlorid und beim Nitrat für solche Lösungen, welche 2 bis höchstens 6 g Pr_2O_3 in 100 ccm Flüssigkeit enthalten. Wie aus der Kurve ersichtlich, gibt eine 2proz. Praseodymchloridlösung ein J von 0,53, eine 4proz. ein J von 0,29. Diese beiden J sind sehr bequem abzulesen. Dagegen liefert eine 9proz. Lösung ein J von 0,06, eine 15proz. eine solche von 0,01. (Wenn hier prozentig geschrieben wird, ist darunter immer Gramm R_2O_3 in 100 ccm Lösung zu verstehen.)

Bei einer 2- und 4proz. Lösung hat man also einen Unterschied von 24 Teilstrichen der Mikrometerschraube, bei einer 9- und 15proz. nur einen solchen von 5 Teilstrichen; dazu kommt, dass die Ablesungen viel genauer werden bei einer Absorption von etwa 50 % als bei einer Absorption von 95—99 % der ursprünglichen Lichtstärke. Wenn man also beim Praseodym genaue Resultate erzielen will, so muss man die Lösung so lange verdünnen, resp. konzentrieren, bis man auf ein J von ca. 0,3—0,6 kommt, weil nur innerhalb dieser Grenzen ungefähre Proportionalität besteht zwischen Absorption und Konzentration. Bei Mineralanalysen, die ich ausgeführt habe, wurde immer so verfahren.

Die oben mitgeteilten Tabellen und Kurven (Tafel II Fig. 1) veranschaulichen zu gleicher Zeit auch die Intensitätsdifferenz des Absorptionsstreifens in verschiedenen Lösungen. Beim Nitrat und Chlorid ist dieselbe nur sehr klein, so dass ich von einer Einzeichnung der Kurve des Nitrates abgesehen habe. Die Absorptionsstreifen waren etwas intensiver bei der Nitratlösung, wahrscheinlich weil die von mir angewendete Lösung des Nitrates etwas salpetersauer, während die Chloridlösung neutral war. Ein sehr grosser Unterschied ergibt sich dagegen zwischen Chlorid und Karbonat. Im Falle des letzteren ist z. B. in einer 4proz. Lösung die Intensität der Absorption der ersten blauen Bande um etwa 33 % kleiner als beim ersteren. Noch grösser würde sich der Unterschied bei der breiten violetten Bande ergeben, wenn die Beobachtungen möglich wären. Allein das menschliche Auge ist für Helligkeitsunterschiede im violetten Teile des Spektrums merkwürdig wenig empfindlich, so dass Versuche mit dieser Bande nicht zu einem brauchbaren Resultate führten.

2. Neodym.

Behufs Feststellung der Absorptionsverhältnisse des Neodyms, sowie der Kurven wurde genau wie beim Praseodym verfahren. Da ich kein ganz reines Neodym, sondern ein etwas praseodymhaltiges Material zur Verfügung hatte, so musste bei Feststellung der Konzentration eine Korrektion angebracht werden. Es geschah dies in der Weise, dass zunächst der Gehalt der Lösung an Praseodym nach der oben angegebenen Methode festgestellt und die so gefundene Menge einfach in Abzug gebracht wurde. Eine Reihe sehr sorgfältig angestellter Messungen ergab in dem Präparate 3,17 % Pr_2O_3. Durch

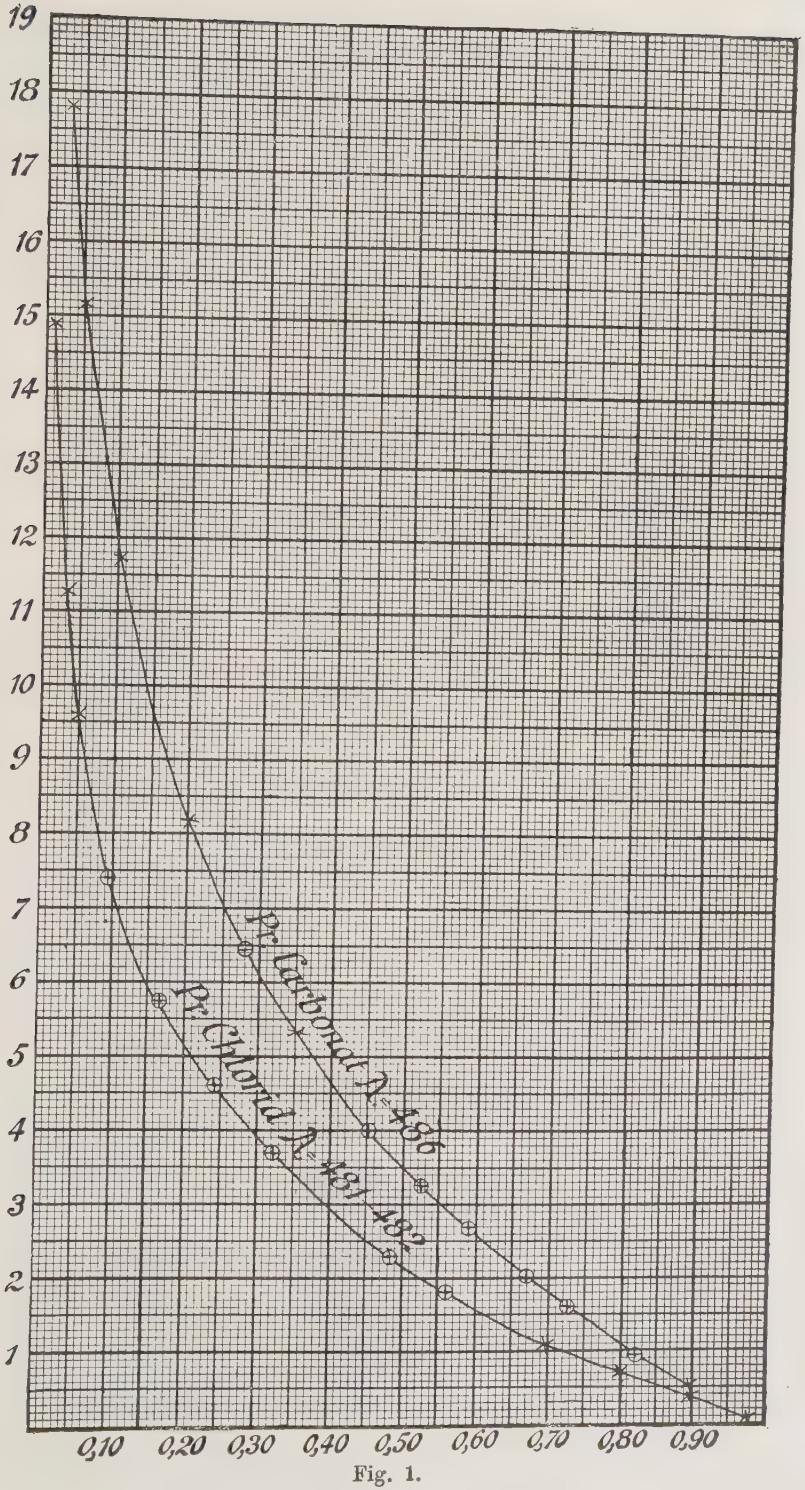
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0,10
0,20
0,30
0,40
0,50
0,60
0,70
0,80
0,90
Pr. Carbonat λ=496
Pr. Chlorid λ=481 482

Fig. 1.

Fällen mit Magnesia war das ohnehin schon fast lanthan- und gänzlich cerfreie Neodympräparat nochmals gereinigt worden.

Im Neodym konnten zwei Absorptionsbanden sehr gut gemessen werden, nämlich die gelbe und die grüne. Kurven I und II der Zeichnung (Fig. II) beziehen sich auf die letztere, Kurven III und IV auf die erstere, Kurve I und III auf das Chlorid, II und IV auf das Karbonat.

Die nachfolgenden Tabellen geben die Resultate der erhaltenen Messungen:

Neodymnitrat λ 580—581.

Gehalt in 1 ccm c	Lichtstärke J	Extinktionscoeffiz. c	Absorptionsverh. A
0,07542	0,08	1,09692	0,06876
0,06035	0,13	0,88606	0,06812
0,05030	0,18	0,74473	0,06754
0,04527	0,21	0,67779	0,06679
0,03622	0,283	0,54822	0,06606
0,02829	0,375	0,42597	0,06641
		Mittel	0,06728

Wahrer Gehalt in 1 ccm	Aus d. Mittel gefund. Gehalt in 1 ccm
0,0754	0,0738
0,0603	0,0596
0,0503	0,0501
0,0453	0,0456
0,0362	0,0369
0,0283	0,0287

Neodymnitrat λ 525—526.

Gehalt in 1 ccm	Lichtstärke	Extinktionscoeffiz.	Absorptionsverh.
0,0754	0,38	0,42022	0,1795
0,06035	0,47	0,32791	0,1840
0,0503	0,52	0,28400	0,1771
0,04527	0,58	0,23658	0,1913
0,03622	0,645	0,19045	0,1902
0,02829	0,69	0,16116	0,1755
		Mittel	0,18293

Wahrer Gehalt in 1 ccm	Aus d. Mittel gefund. Gehalt in 1 ccm
0,0754	0,0769
0,06035	0,05998
0,0503	0,0519
0,0453	0,0433
0,0362	0,0348
0,0283	0,0295

Neodymchlorid λ 580—581

Gehalt in 1 ccm	Lichtstärke	Extinktionscoeffiz.	Absorptionsverh.
0,142341	0,009	2,04567	0,06958
0,106751	0,03	1,52288	0,07009
0,0854	0,06	1,22185	0,0699
0,061003	0,14	0,85388	0,07147
0,047447	0,212	0,67367	0,07047
0,030502	0,365	0,43771	0,06968
0,020334	0,513	0,28989	0,07014
			Mittel 0,07019

Wahrer Gehalt in 1 ccm	Aus d. Mittel gefund. Gehalt in 1 ccm
0,142341	0,1436
0,1067	0,1069
0,0854	0,0857
0,061	0,0599
0,0475	0,04729
0,0305	0,03072
0,0203	0,02035

Aus der Formel $c = A - \lg J$ berechnet.

Lichtstärke	Extinktionscoeffiz.	Konzentrat.
0,60	0,22185	0,01557
0,70	0,15491	0,01087
0,80	0,09691	0,006802
0,90	0,04576	0,003212

Neodymchlorid λ 520—521

Gehalt in 1 ccm	Lichtstärke	Extinktionscoeffiz.	Absorptionsverh.
0,142341	0,178	0,74958	0,1899
0,106751	0,27	0,56864	0,1878
0,085404	0,345	0,46219	0,1848
0,061003	0,47	0,32791	0,1861
0,047447	0,55	0,25964	0,1870
0,030502	0,685	0,16431	0,1856
0,020334	0,78	0,10791	0,1884
			Mittel 0,1871

Wahrer Gehalt in 1 ccm	Aus d. Mittel gefund. Gehalt
0,14243	0,1403
0,1067	0,1064
0,0854	0,0864
0,06101	0,0613
0,0474	0,0486
0,0305	0,0308
0,0203	0,0202

Aus der Formel $c = A - \lg J$ berechnet

Lichtstärke	Extinktionscoeffiz.	Konzentrat.
0,10	1,00000	0,1871
0,15	0,82391	0,1541
0,85	0,07059	0,01321
0,90	0,04576	0,008562

Neodymkarbonat λ 584.

Gehalt in 1 ccm	Lichtstärke	Extinktionscoeffiz.	Absorptionsverh.
0,02296	0,082	1,08619	0,02123
0,02010	0,105	0,97882	0,02053
0,017862	0,16	0,79588	0,02244
0,01206	0,25	0,60206	0,02003
0,01071	0,29	0,53761	0,01994
0,009646	0,355	0,44978	0,02144
			Mittel 0,020935

Wahrer Gehalt in 1 ccm	Aus d. Mittel gefund. Gehalt
0,02296	0,02274
0,0201	0,0205
0,01786	0,01665
0,01206	0,0126
0,01071	0,01125
0,00965	0,00942

Aus der Formel $c = A - \lg J$ berechnet

Lichtstärke	Extinktionscoeffiz.	Konzentrat.
0,05	1,30103	0,02723
0,03	1,52288	0,03188
0,01	2,00000	0,04187
0,40	0,39794	0,00833
0,50	0,30103	0,0063
0,60	0,22185	0,0046
0,70	0,15491	0,0032
0,80	0,09691	0,0021
0,90	0,04576	0,00096

Neodymkarbonat λ 524

Gehalt in 1 ccm	Lichtstärke	Extinktionscoeffiz.	Absorptionsverh.
0,02296	0,513	0,28989	0,07922
0,02010	0,558	0,25337	0,07933
0,017862	0,595	0,22549	0,07924
0,01206	0,705	0,15182	0,07942
0,01071	0,735	0,13372	0,08015
0,009646	0,755	0,12206	0,07902
			Mittel 0,020935

Wahrer Gehalt in 1 ccm	Aus d. Mittel gefund. Gehalt
0,02296	0,02301
0,02010	0,02011
0,01786	0,01790
0,01206	0,01205
0,01071	0,0106
0,00965	0,00969

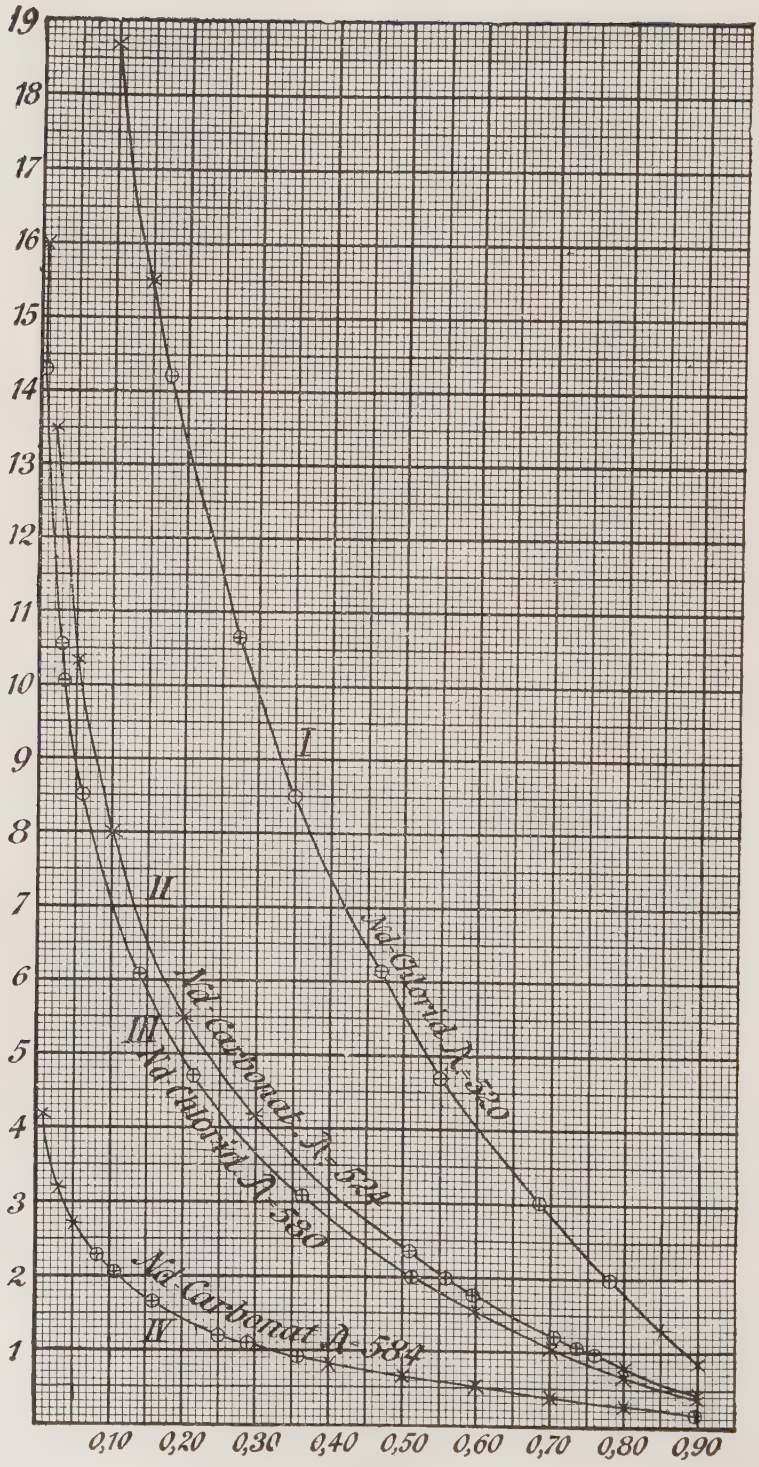
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
I
II
III
IV
Na-Chlorid λ-520
Na-Carbonat λ-534
Na-Chlorid λ-580
Na-Carbonat λ-584
0,10
0,20
0,30
0,40
0,50
0,60
0,70
0,80
0,90

Fig. 2.

Aus der Formel $c = A - \lg J$ berechnet

Lichtstärke	Extinktionscoeffiz.	Konzentrat.
0,90	0,04576	0,003633
0,80	0,09691	0,007694
0,30	0,52288	0,04151
0,20	0,69897	0,05549
0,10	1,00000	0,079396
0,05	1,30103	0,1033
0,02	1,69897	0,1349

Wie aus den Tabellen hervorgeht, ist auch hier die Absorption beim Nitrat sowohl im Grün als auch im Gelb etwas grösser als beim Chlorid, wahrscheinlich aus demselben Grunde, welcher beim Praseodym angeführt wurde. Ganz anders als beim Praseodym liegt dagegen die Sache beim Karbonat.

Während das Kaliumdoppelkarbonat bei diesem viel schwächer das Licht absorbiert als das Chlorid und das Nitrat, ist umgekehrt beim Neodym die absorbierende Kraft der Karbonatlösung bei weitem grösser als diejenige der Chlorid- und Nitratlösung und zwar gilt dies sowohl für Gelb als für Grün.

Betrachtet man beispielsweise in einer 2proc. Lösung die Absorption in Gelb, so geht aus den Kurven hervor, dass die Karbonatlösung nur $^1/_{10}$, die Chloridlösung dagegen über die Hälfte des auffallenden Lichtes durchlässt, es ist also die Absorption beim Karbonat fünfmal so gross als beim Chlorid. Ähnliche Verhältnisse finden sich im Grün.

Schon oben bei anderer Gelegenheit ist erwähnt worden, dass das Neodymkarbonat ein viel intensiveres, das Praseodymkarbonat ein viel schwächeres Absorptionsspektrum zeigt, als die betreffenden Chloride.

Man könnte aus dem Gesagten den Schluss ziehen, dass zu quantitativen spektralanalytischen Untersuchungen sich das Neodymkaliumkarbonat besser eignet als das Nitrat oder Chlorid. Dabei sind aber zwei wichtige Punkte in Betracht zu ziehen: Erstens darf der Gehalt an Nd_2O_3 3 % nicht übersteigen, weil sich sonst bei Zimmertemperatur das Kaliumdoppelsalz auszuscheiden beginnt, und in zweiter Linie darf bei Anwendung von Karbonat keine Spur Cer zugegen sein, denn eine Cerokaliumkarbonatlösung oxydiert sich von selbst durch den Luftsauerstoff und färbt sich dabei gelbrot. Diese sehr intensive

Färbung macht natürlich eine Bestimmung des Neodymgehaltes sehr illusorisch.

Da man bei Mineralanalysen neben Neodym und Praseodym wohl immer mehr oder weniger grosse Mengen von Cerium hat, wird man im allgemeinen wohl besser Chlorid- oder Nitratlösungen anwenden. Die Nitratlösung muss besonders beim Neodym immer ca. $^1/_2$% freie Säure enthalten, weil sich sonst leicht ein basisches Salz abscheidet.

Auch bei Neodymsalzen ist die beste Konzentration wie beim Praseodym etwa 2—6 %.

Kontrollanalysen.

Um die angegebene Methode zu kontrollieren, wurden in einigen Neodym- und Praseodymsalzlösungen von unbekanntem Gehalt zunächst Bestimmungen mit dem Spektralapparate gemacht, sodann die Elemente in den Lösungen gewichtsanalytisch in der Weise besimmt, dass mit Ammoniak gefüllt und die Hydroxyde geglüht und gewogen wurden.

Das Praseodym wurde unter diesen Umständen natürlich als Superoxyd zur Wägung gebracht.

Die Ergebnisse der Analysen sind folgende:

1. Praseodym.

Gehalt an Pr_2O_3 in ccm	g	% Pr_2O_3	Abgelesene Lichtstärke	% Pr_2O_3
8	0,1947	2,434	0,485	2,355
5	0,0958	1,92	0,57	1,79

2. Neodym

Gehalt an Nd_2O_3 in ccm	g	% Nd_2O_3	Abgelesene Lichtstärke	% Nd_2O_3
10	0,4918	4,92	0,18	5,2
5	0,1987	3,97	0,26	4,1

Untersuchungen über ceriterdehaltige Mineralien.

1. Orthit von Miask.

Engström[1]) hat eine ganze Reihe von ceriterdehaltigen Mineralien, besonders Orthite von den verschiedensten Fundorten analysiert, bei deren Untersuchungen er in folgender Weise verfuhr:

1) Nils. Engström, Undersöckning af några mineral, som innehålla sällsynta jordarter Jn. Dissert. Upsala 1877.

Das Cer bestimmte er durch Vermischen der geglühten Erden mit einer abgewogenen Menge Ammonferrosulfat und Lösen in verdünnter Schwefelsäure (in einer Kohlensäureatmosphäre). Das nicht oxydierte Eisensalz wurde durch Titrieren mit Kaliumpermanganat und aus der Menge des oxydierten Eisensalzes der Cergehalt bestimmt. Hiebei musste er einen zu hohen Wert erhalten, da, wie früher erwähnt, auch das Praseodym ein Superoxyd bildet, und muss deshalb die Menge des letzteren von der auf obige Weise erhaltenen des Cer in Abzug gebracht werden.

Das Didym bestimmte Engström durch Verdünnen der Lösung bis zum Verschwinden der Absorptionslinien des Didym und durch nachherige Berechnung aus dem Volumen der Flüssigkeit; da er zur Herstellung der Vergleichslösung nicht ganz reines, sondern praseodymhaltiges Neodym benützte, so muss auch in letzterem Falle der Gehalt des Praseodyms berücksichtigt werden.

Ich benützte zur Analyse ebenfalls Orthit von Miask und bestimmte den Gehalt der Ceritoxyde an Neodym und Praseodym spektralanalytisch. Die Menge Lanthan und Yttererden wurde aus der Differenz der Gesamtceritoxyde nach Bestimmung von Cer, Neodym und Praseodym erhalten.

Die Zahlen der Analyse stimmen ziemlich gut mit den von Engström gefundenen Werten überein:

	Engström:		
SiO_2	30,81		34,46
Al_2O_3	16,25		15,69
Fe_2O_3	6,29	}	15,32
FeO	8,14	}	
Ce_2O_3	10,13		8,32
Nd_2O_3	} 3,43		3,41
Pr_2O_3	}		1,81
La_2O_3	6,35	}	7,81
Y_2O_3	1,24	}	
CaO	10,43		10,21
MgO	0,13		0,88
MnO	2,25		—[1])
K_2O	0,53		—[1])
H_2O	2,79		1,09
	98,77		99,00

1) Nicht bestimmt.

Wie man sieht, stimmt der von mir gefundene Wert von Neodym ziemlich genau mit demjenigen überein, welchen Engström für das Gesamtdidym gefunden hatte. Es lässt dies vermuten, dass das Didympräparat, welches Engström als Vergleichsobjekt benützte, schon recht praseodymarm war. Da Professor Cleve, unter dessen Leitung Engström seine Analysen durchführte, schon damals durch Umkrystallisieren eine teilweise Trennung von Neodym und Praseodym erreicht hatte, so dürfte diese Vermutung richtig sein.

2. Bastnäscerit von Riddarhyttan.

Bei der Analyse des Cerit sind dieselben Punkte zu beobachten, wie oben bei Orthit angegeben; auch hier wurde beim Cer das Praseodym bestimmt, da der Gehalt an Cer meist aus dem entwickelten Chlor berechnet wurde. Die bei der Analyse erhaltenen Werte folgen und sind ihnen zur Vergleichung die von Stolba[1]) erhaltenen gegenübergestellt:

	Stolba:	
SiO_2	18,18	17,92
Ce_2O_3	33,25	24,80
La_2O_3		16,36[2])
Nd_2O_3	34,60	16,49
Pr_2O_3		8,45
FeO	3,18	3,49[3])
CaO	1,69	1,12
H_2O	5,18	6,95
Al_2O_3	—	2,64
	96,08	98,22

3. Orthit (sog. Allanit) von Llano County.

Ich bestimmte in einem als Ceritoxyde vorliegenden Präparat Neodym und Praseodym mit Hilfe der Spektralanalyse und fand in den Oxyden einen Gehalt von

18,99 % Nd_2O_3 und
9,22 % PrO_3

1) Stolba, Ber. Böhm G. d. Wiss. 1879.
2) Incl. d. Yttererden.
3) Als Eisenoxyd berechnet.

welche Zahlen auf einen Gehalt von 25,06 % Gesamtceriterden des Orthit nach der Analyse berechnet ergeben:

4,76 % Nd_2O_3 und
2,31 % Pr_2O_3

Analyse des Allanit.

SiO_2	29,21
Fe_2O_3	30,33
Gesamtceriterden	25,06
Al_2O_3	12,20
CaO	3,69
	100,49

Es ist höchst auffallend, dass bei den drei, von ganz verschiedenen Fundorten, nämlich vom Ural, Schweden und Texas stammenden Mineralien das Verhältnis von Neodym zu Praseodym fast das gleiche ist. Auf 2 Teile Neodym kommt nämlich fast 1 Teil Praseodym.

Überführung der Ceriterdenkaliumdoppelsulfate in lösliche Form.

Eine Trennung von Cer, Lanthan und Didym einerseits und Yttrium und Erbiumverbindungen andererseits wird meist nach der von Bunsen und Bahr[1]) angegebenen Methode bewerkstelligt in der Weise, dass die Nitratlösungen mit einem Überschuss von festem Kaliumsulfat behandelt werden, wobei sich Doppelsalze von Cer, Lanthan und Didym mit Kaliumsulfat bilden, welche in einer gesättigten Lösung des letzteren nicht löslich sind. Da im Cerit meist sehr wenig Yttrium im Verhältnis zu Cer und Lanthan vorhanden ist, so ist es vorteilhafter, erst die beiden letzteren abzuscheiden, ehe man zur Trennung der Yttererden schreitet.

Ich hatte 20 kg Bästnäscerit aus Riddarhyttan in Schweden zur Verfügung, welcher nach der gewöhnlichen Weise mit konz. Salzsäure aufgeschlossen wurde; es wurden daraus $7^1/_2$ kg Oxyde gewonnen.

Zur Abscheidung des Cer benutzte ich die Mosander'sche[2]) Chlormethode, welche aber in ihrer Ausführung höchst lästig und langwierig ist, und Auer v. Welsbachs[3]) Ammondoppelnitratmethode.

1) Ann. Chem. Pharm. 137, 1.
2) Journ. f. pr. Chem. 30, 276.
3) Monatsh. 6, 477.

Das zu den später zu erwähnenden Versuchen verwendete Cersalz wurde nach der letzten Methode hergestellt und durch öfteres Umkrystallisieren gereinigt. Die letzten Reste von Cer wurden nach Muthmann und Roelig[1]) mit Zinkoxyd und Kaliumpermanganat entfernt. Das Lanthan wurde zum kleineren Teil nach der Methode von Frerichs und Smith[2]) abgeschieden; die Nitratlösungen wurden mit einer zur völligen Fällung ungenügenden Menge Schwefelsäure versetzt und nach längerem Stehen Alkohol zugegeben, wodurch vorwiegend Lanthan als Sulfat gefällt wird, während Didym in Lösung bleibt; grösstenteils jedoch wurde das Lanthan mittels Magnesiumoxyd abgeschieden.

Nach der völligen Abscheidung von Cer und Lanthan wird zur Trennung der Yttererden von Neodym und Praseodym geschritten. Hiebei wurde so verfahren, dass die neutralen Nitratlösungen mit feinstgepulvertem Kaliumsulfat versetzt und mit Kaliumsulfatlösung so lange erhitzt wurden, bis eine Probe der Lösung nach dem Erkalten nur ganz schwach das Didymspektrum zeigte. Aus der Lösung sind die Ytter- und Erbiumerden leicht mit Oxalsäure abzuscheiden, dagegen sind die ausgefallenen Kaliumdoppelsulfate der Ceriterden sehr schwer in Lösung zu bringen.

Auer v. Welsbach[3]) versetzte diese Doppelsulfate in fein verteilter Form mit Oxalsäure und kochte anhaltend mit Wasser, wodurch sie leicht in Oxalate übergeführt werden sollen. Diese Methode wurde dahin abgeändert, dass die fein zerriebenen Sulfate mit Oxalsäurepulver vermischt, das Ganze in konz. Oxalsäurelösung suspendiert und nun 4—6 Stunden überhitzter Wasserdampf eingeleitet wurde. Bei weiterem Behandeln durch Glühen und Digerieren mit Salpetersäure ergab sich jedoch, dass von 470 g Oxyden 70 g als unzersetztes Doppelsulfat zurückblieben.

Urbain[4]) empfiehlt zum Lösen der Doppelsulfate eine kalt gesättigte Lösung von Ammonacetat, welche mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt wurde; die Lösung erfolgt jedoch nur äusserst langsam und unvollständig und ist bei Verarbeitung grösserer Quantitäten nicht sehr empfehlenswert.

Durch Erhitzen kann man die Kaliumdoppelsulfate leicht wasserfrei erhalten; trägt man sie dann in kleinen Portionen in Eiswasser

1) B. 31, 1718.
2) A. 191, 338.
3) M. 4, 631.
4) Bull. soc. chem. 15, 347.

unter stetem heftigem Rühren ein, so findet Lösung statt, wofern man die Vorsichtsmassregel befolgt, ganz langsam einzutragen und nicht eher eine neue Portion hinzuzufügen, bis sich die vorhergehende vollkommen klar gelöst hat; beobachtet man letzteres nicht, so scheidet sich Hydrat ab.

Ich benutzte die leichte Zersetzlichkeit der Doppelsulfate durch Schwefelwasserstoff, um eine vollkommen quantitative Überführung der ersteren in lösliche Form zu bewerkstelligen. Zu diesem Zwecke wurden die Sulfate durch Erhitzen wasserfrei gemacht und dieselben im trockenen Schwefelwasserstoffstrome in einem Verbrennungsrohr bis zur beginnenden Rotglut erhitzt. Die Masse färbt sich sehr bald dunkel und kann durch Kochen mit Salzsäure sehr leicht in Lösung gebracht und aus letzterer mit Oxalsäure gefällt werden.

Trennung von Neodym und Praseodym mit Sulfanilsäure.

Neodym und Praseodym versuchte ich durch fortgesetztes Krystallisieren zu trennen und benützte hiezu die sulfanilsauren Salze, welche noch nicht bekannt waren. Die reine Sulfanilsäure wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren von technischer Sulfanilsäure hergestellt. Zu den Krystallisationsversuchen wurden zwei verschiedene Präparate benutzt: das erste enthielt noch etwas Lanthan und Yttrium, während das zweite nur Neodym und Praseodym enthielt und vollkommen frei von fremden Beimengungen war. Zur Darstellung der sulfanilsauren Salze wurde folgendermassen verfahren:

Die schwach geglühten Didymoxalate wurden unter stetem Rühren mit Wasser zum Kochen erhitzt und hierauf in kleinen Portionen Sulfanilsäure hinzugefügt, bis vollkommene Neutralisation eingetreten war, was daran zu erkennen ist, dass weder etwas Sulfanilsäure, noch etwas Didymkarbonat zu der Lösung gegeben eine Entwicklung von Kohlensäure hervorruft. Da die Lösungen meist etwas rötlich gefärbt waren, so wurde so lange mit Tierkohle gekocht, bis eine schwach himbeerrote Flüssigkeit erzielt wurde; beim Erkalten der heissen Lösung schied sich dann das sulfanilsaure Salz in feinen, schwach rötlich gefärbten Nadeln aus, welche zum Weiterfraktionieren benutzt wurden, indem immer die entsprechenden Krystalle und Mutterlaugen vereinigt wurden.

Von dem ersten Präparat wurden 500 g karbonathaltige Oxyde mit 10 l Wasser und 1250 g Sulfanilsäure behandelt; hiebei ergab

sich, dass hauptsächlich die farblosen Erden in die Endfraktionen gingen, während ein nennenswerter Unterschied zwischen Neodym und Praseodym selbst in der 14. Fraktion kaum zu bemerken war.

225 g des zweiten Präparates mit 5 l Wasser und 580 g Sulfanilsäure behandelt und umkrystallisiert zeigte schon in der siebenten Fraktion eine deutliche Änderung der relativen Helligkeit der Absorptionsstreifen: die Lösungen reicherten sich an Neodym an und zeigte Lösung VII die Neodymstreifen sehr stark, während die Praseodymstreifen im Blau fast verschwanden und nur die Bande im Violett deutlich hervortrat. Dagegen zeigten Krystalle X Neodym fast in gleicher Stärke mit Praseodym. Leider konnten die Fraktionen wegen der geringen Menge an Material — die Lösung VII enthielt ca. 3 g Oxyde — nicht weiter ausgedehnt werden.

Aus der Lösung VII hergestelltes sulfanilsaures Neodym wurde ebenso wie sulfanilsaures Lanthan, welches aus reinem Lanthankarbonat und Sulfanilsäure erhalten wurde, analysiert und wurden dabei folgende Zahlen erhalten:

1. Sulfanilsaures Neodym:

	Gefunden:	Berechnet für $Nd(C_6H_4NH_2SO_3)_3 . 10H_2O$:
Oxyd . . .	19,58 %	19,95 %
Säureanhydrid	58,88	58,61
Wasser . .	21,52	21,44

2. Sulfanilsaures Lanthan:

	Gefunden:	Berechnet für $La(C_6H_4NH_2SO_3)_3 . 7H_2O$:
Oxyd . . .	20,99 %	20,82 %
Säureanhydrid	63,30	63,04
Wasser . .	15,97	16,14

Zur Bestimmung des Metalloxydes wurde eine bestimmte Menge des sulfanilsauren Salzes im gewogenen Platintiegel verglüht; die Sulfanilsäure wurde durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure im Rohr bei 160—180° aus der gebildeten Schwefelsäure bestimmt und der Wassergehalt durch Erhitzen auf 100° festgestellt.

Beide Salze scheiden sich aus konzentrierten Lösungen beim Einengen als farblose resp. hellrote, feine Nädelchen ab, welche in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich sind.

Die Untersuchung ergab, dass es möglich ist, auf diesem Wege eine Trennung von Neodym und Praseodym zu erreichen, doch hat diese Methode keine nennenswerte Vorteile vor dem Auer v. Welsbach-Ammondoppelnitratverfahren.

Die Sulfide der Ceriterden.

Cersulfid wurde schon von Mosander erhalten durch Einwirken von Natriumsulfid auf Cerdioxyd oder Cerkarbonat bei Rotglut, er erhielt hiebei ein rotes bis rotbraunes Pulver, während er beim Behandeln von Cerdioxyd mit Alkalipolysulfiden eine grüngelbe Masse bekam.

Lange[1]) leitete in der Kälte trockenes Schwefelwasserstoffgas über trockenes Cerdioxyd, wobei letzteres eine schmutzig grünlichgraue Farbe annahm, doch konnte er bei vier Versuchen keine Verbindung von konstanter Zusammensetzung erhalten.

Didier[2]) erhielt Cersulfid durch Überleiten von Schwefelwasserstoff über Cerdioxyd bei einer Temperatur, welche unterhalb derjenigen liegt, bei der Glas schmilzt.

Über Lanthansulfid liegen nur Angaben vor von Didier, welcher es auf ähnliche Weise wie das Cersulfid erhielt und zwar als gelbes Pulver, und von Frerichs und Smith[3]), welche es aus Lanthanoxyd durch Erhitzen im Schwefelkohlenstoffkohlensäurestrom als bräunlich-graue Masse darstellten. Neodym und Praseodymsulfid sind noch nicht bekannt gewesen.

Ich habe eine äusserst bequeme und schöne Methode zur Herstellung der Sulfide benützt, welche beruht auf Zersetzung der wasserfreien Sulfate im Schwefelwasserstoffstrom und da man, wie später näher gezeigt werden soll, die Sulfide sehr leicht und quantitativ in wasserfreie Chloride und Bromide überführen kann, so ist damit auch eine sehr bequeme Darstellungsmethode der letzteren aus den ja sehr leicht zu erhaltenden Sulfaten gegeben.

Als Ausgangsmaterial dienten folgende Sulfate:

$Ce_2(SO_4)_3 . 8H_2O$, $La_2(SO_4)_3 . 9H_2O$, $Nd_2(SO_4)_3 . 8H_2O$ und $Pr_2(SO_4)_3 . 5H_2O$.

1) J. pr. Chemie 82, 132.
2) C. r. 100, 1462.
3) A. 191, 359.

Die Sulfate wurden durch Erhitzen wasserfrei gemacht, im Porzellanschiffchen in einer Verbrennungsröhre bis zur Gewichtskonstanz geglüht und dann bei beginnender Rotglut im trockenen Schwefelwasserstoffstrom längere Zeit erhitzt. Sehr bald macht sich eine Änderung der Farbe geltend und es resultiert beim Cer eine braunschwarz bis schwarze, beim Lanthan eine rein gelbe, beim Neodym eine olivengrüne und beim Praseodym eine hellchokoladenfarbene Masse. Bei der Herstellung grösserer Mengen Sulfides, z. B. zur Gewinnung von 80 g wasserfreien Cerchlorids, wurde das wasserfreie Sulfat ohne weiteres in eine möglichst weite Verbrennungsröhre gegeben und erhitzt. Die Überführung ist so gut wie quantitativ; die kleinen Differenzen bei nachfolgenden Zahlen erklären sich daraus, dass die wasserfreien Sulfate während des Wägens Wasser aus der Luft aufnahmen.

	Angewandte Menge Sulfat	Gefundene Sulfidmenge	Berechnete Sulfidmenge	Gefund. Menge auf % berechnet
Ce_2S_3 . . .	3,6355	2,4004	2,4066	99,74
La_2S_3 . . .	0,7635	0,5010	0,5038	99,44
Nd_2S_3 . . .	3,6959	2,2824	2,2874	99,76
Pr_2S_3 . . .	1,3025	0,8630	0,8628	100,02

Mit Eiswasser längere Zeit geschüttelt und filtriert, gaben die Sulfide im Filtrat mit $BaCl_2$ keine Trübung, in Salzsäure lösten sie sich beim Kochen fast völlig klar auf.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet für Ce_2S_3:
1. Ce_2S_3	S 25,12 %	25,53 %
	Ce 74,52	74,47
	Gefunden:	**Berechnet für La_2S_3:**
2. La_2S_3	S 25,63 %	25,78 %
	La 74,59	74,22
	Gefunden:	**Berechnet für Nd_2S_3:**
3. Nd_2S_3	S 25,26 %	25,07 %
	Nd 74,82	74,97
	Gefunden:	**Berechnet für Pr_2S_3:**
4. Pr_2S_3	S 25,39 %	25,47 %
	Pr 74,70	74,52

Zur Metallbestimmung wurden die Sulfide im gewogenen Platintiegel über dem Gebläse $1^1/_2$—2 Stunden heftig geglüht und als Oxyd gewogen.

Zur Schwefelbestimmung wurden zwei Methoden benutzt:

1. Nach Deutecom[1]) wurde 1 Teil Sulfid mit 8 Teilen eines Gemisches gleicher Teile von Kaliumchlorat, Natriumkarbonat und Natriumchlorid erst langsam in einem grossen bedeckten Porzellantiegel bis zum Schmelzen erhitzt, dann längere Zeit mit dem Gebläse geglüht; nach dem Erkalten wurde die Schmelze wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen, auf ein Filter gebracht, der Rückstand mehrere Male mit heissem Wasser ausgewaschen und hierauf im angesäuerten Filtrate mit Baryumchlorid gefällt.

2. 1 Teil Sulfid wurde mit 10 Teilen eines Gemenges aus 2 Teilen wasserfreiem, kohlensaurem Natrium und 1 Teil Salpeter[2]) vermischt, im Platintiegel allmählich zum Schmelzen erhitzt und hierauf einige Zeit geglüht; nach dem Erkalten wurde die Schmelze mit Wasser erwärmt und filtriert; der Rückstand mit reinem kohlensaurem Natrium ausgekocht, der unlösliche Teil mehrere Male ausgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure versetzt und zur Vertreibung der Salpetersäure eingedampft, hierauf in Wasser aufgenommen und mit Baryumchlorid gefällt.

Alle vier Sulfide haben die Eigenschaft, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unverändert zu bleiben, von kochendem Wasser und Säuren, selbst Essigsäuren, werden sie leicht zersetzt. Beim Erhitzen verbrennen sie unterhalb Rotglut unter Bildung von etwas Sulfat zu Oxyd resp. Dioxyd unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Nach Mosander sollte Cersulfid durch Kochen mit Kaliumhydroxyd ein grünliches Oxysulfuret geben, was aber auf diesem Wege nicht zu erhalten war. Bei der Darstellung von Cersulfid ist besonders ein Punkt zu beobachten. Lässt man das Verbrennungsrohr nicht vollkommen abkühlen, so entzündet sich das Cersulfid beim Öffnen des Rohres von selbst und beim Ausschütten verglimmt es ebenso wie pyrophorisches Eisen.

Lange[3]) gibt an, dass, wenn er sein Gemisch von Cersulfid und Ceroxyd mit Sauerstoff in Berührung brachte, dasselbe sich zu

---

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19, 313.

2) Fresenius, Zeitschr. 16, 339.

3) l. c.

Cerdioxyd oxydierte und zwar in feinster Verteilung unter Feuererscheinung, in dichteren Massen ohne solche.

Das von mir benützte Präparat war vollkommen frei von Oxyd und begann selbst in 4—5 cm dicken Schichten beim Öffnen des Rohres unter Entwicklung von schwefliger Säure zu verglimmen; der Rückstand besteht übrigens nicht aus reinem Cerdioxyd, sondern aus einem Gemisch von wasserfreiem Sulfat und Cerdioxyd.

Die spezifischen Gewichte der Sulfide wurden mit dem Pyknometer bestimmt. Die Versuche selbst wurden mit der nötigen Vorsicht ausgeführt, doch standen mir nur ganz kleine Mengen zur Verfügung, so dass infolge der dadurch bedingten unvermeidlichen Fehler die Zahlen als nicht absolut genau zu betrachten sind. Die Versuche wurden bei 11° ausgeführt. Die specifische Gewichtsbestimmung des Tetrachlorkohlenstoffes, welcher als Flüssigkeit benutzt wurde, ergab bei obiger Temperatur die Zahl 1,60967.

Es ergaben sich folgende Werte der spezifischen Gewichte:

	Spez. Gew.	Angew. Menge	Molekulargew.
Ce_2S_3	5,020	0,7806	139,7
La_2S_3	4,9108	0,6361	138,2
Nd_2S_3	5,179	0,4640	143,5
Pr_2S_3	5,042	0,4347	140,4

Es lag bis jetzt nur eine spezifische Gewichtsbestimmung des Cersulfides von Didier[1]) vor, welcher ca. 5,1 angibt.

Wie man sieht, nehmen die spezifischen Gewichte mit der Zunahme der Molekulargewichte etwas zu, im übrigen sind sie einander sehr ähnlich, wie dies bei Elementen von solchen übereinstimmenden Eigenschaften zu erwarten war.

Von einer Berechnung der Molekularvolumina wurde abgesehen, da die Zahlen doch nicht genau genug waren.

Herstellung wasserfreier Chloride und Bromide der Ceriterden.

Wie oben erwähnt, wurden die Sulfide zur Herstellung der wasserfreien Chloride und Bromide benützt und auch dabei eine quantitative Überführung erzielt.

---

1) Didier l. c.

1. Chloride.

Zur Herstellung der wasserfreien Chloride wurde gewöhnlich eine Lösung des Oxydes in Salzsäure mit Chlorammonium versetzt, zur Trockne eingedampft und das Ammoniumchlorid durch Glühen in einem bedeckten Platintiegel verjagt, wobei das Chlorid als geschmolzene Salzmasse zurückblieb.[1])

L. Meyer stellte das Cerchlorid durch Erhitzen des Oxydes in einem Verbrennungsrohr in einer Tetrachlorkohlenstoffatmosphäre her.[2])

Didier[3]) erhielt es durch Erhitzen von Dioxyd in einem Strom von trockenem Chlor und Kohlendioxyd.

Ich erhitzte das Sulfid, welches nach der oben erwähnten Methode aus dem Sulfat dargestellt war, im trockenen Salzsäurestrom. Letzterer wurde erhalten durch Eintröpfeln von konzentrierter Schwefelsäure in reine konzentrierte Salzsäure, das entwickelte Gas wurde durch etwas konzentrierte Salzsäure und zum Trocknen durch mehrere Chlorcalciumröhren geleitet. Das Sulfid selbst befand sich bei kleineren Mengen in Porzellanschiffchen, bei grösseren Quantitäten dagegen direkt in einem Verbrennungsrohr, welch letzteres zur Vermeidung des Eintrittes von Luftfeuchtigkeit am anderen Ende mit einem Chlorcalciumrohr versehen war.

Hiebei ist zu bemerken, dass zur Verbindung der Verbrennungsröhre mit dem Chlorcalciumrohr ein möglichst weites und ziemlich langes Glasrohr angewendet werden muss, da namentlich bei grösseren Mengen von Sulfid ziemlich viel Schwefel wegsublimiert, der eine Verstopfung eines engen Rohres sehr bald herbeiführen würde.

Eine Einwirkung des Chlorwasserstoffes ist sehr bald zu beobachten, die meist dunkle Farbe der Sulfide wird heller und heller und es hinterbleibt zuletzt bei Cer und Lanthan rein weisses, bei Neodym und Praseodym rosa resp. grün gefärbtes wasserfreies Chlorid.

Die Temperatur soll beginnende Rotglut nicht übersteigen, kleinere Quantitäten sind sehr bald in Chlorid übergeführt; bei grösseren Mengen ist längere Zeit zu erhitzen, z. B. bei 80 g Cersulfid 3—4 Stunden. Einen Überschuss von Chlorwasserstoff kann man durch Einleiten von trockener Luft oder Kohlensäure entfernen.

---

1) Hermann, J. pr. Chem. 82, 399. Hillebrand und Norton, P. A. 156, 467.

2) Lothar Meyer, B. 20, 681.

3) Didier, C. r. 101, 882.

Nachstehende Tabelle gibt die Mengen des angewandten Sulfides und des erhaltenen Chlorides an:

	Angewandte Menge von Sulfid	Erhaltene Chloridmenge	Berechnete Menge Chlorid	Auf % berechnet
Ce_2S_3	0,2575	0,3655	0,3638	100,46
La_2S_3	0,1307	0,1718	0,1716	100,12
Nd_2S_3	0,2273	0,2971	0,2967	100,13
Pr_2S_3	0,1286	0,1690	0,1686	100,23

Die nur sehr wenig zu hohen Werte finden ihre Erklärung dadurch, dass die wasserfreien Chloride äusserst begierig Wasser aus der Luft aufnehmen.

Cer- und Lanthanchlorid sind, wie oben erwähnt, rein weisse, krystallinische Massen, Neodymchlorid ist rosa gefärbt, Praseodymchlorid grün. Sie nehmen beim Liegen an der Luft sehr schnell Wasser auf und lösen sich, wenn obige Temperatur bei der Darstellung nicht allzusehr überschritten wird, völlig klar und zwar unter Zischen in Wasser auf; ebenso sind alle in Alkohol löslich. Sie sind wenig flüchtig und verhältnismässig leicht schmelzbar.

Die Analyse ergab für die Chloride nach folgenden Zahlen eine Zusammensetzung der Formel RCl_3.

	Berechnet für $CeCl_3$:		Gefunden:
Cerchlorid	Cl	43,20 %	42,91 %
	Ce	56,43	56,79

Zur Analyse wurde das abgewogene wasserfreie Cerchlorid in Wasser gelöst, das Chlor mit Silbernitrat abgeschieden und als Chlorsilber gewogen; im Filtrat wurde das überschüssige Silber mit Salzsäure gefüllt und hierauf das Cer mit Ammoniak abgeschieden, geglüht und als Dioxyd gewogen.

Auch Pettersson hat eine Methode angegeben zur Herstellung wasserfreier Chloride, welche darauf beruht, dass die Oxalate im Chlorstrom geglüht werden; es sublimieren dann bei sehr hoher Temperatur die wasserfreien Chloride. Die notwendige Temperatur ist indes eine so ausserordentlich hohe, dass das Verfahren deshalb unpraktisch ist und dürfte sich die oben ausgeführte Methode besser eignen.

2. Bromide.

Cerbromid wurde von Robinson[1]) durch Erhitzen von Ceroxalat im Bromwasserstoffstrome, Lanthanbromid von Cleve[2]) aus Lanthanoxyd und Bromwasserstoff erhalten.

Ich benützte zur Herstellung der Bromide eine analoge Methode wie zur Darstellung der Chloride.

Bromwasserstoff wurde erhalten durch Verreiben von 10 g amorphen Phosphor mit 20 g Wasser, die Mischung wurde in einen Kolben gegeben und nun allmählich 70 g Brom zufliessen gelassen; das entwickelte Gas wurde durch wässerige Bromwasserstofflösung geleitet und durch roten Phosphor getrocknet.

Der Apparat war derselbe, wie oben beim Chlorid angegeben. Die Temperatur darf nicht über Rotglut gesteigert werden und ist hierauf bei der Darstellung des Bromides mehr zu sehen als bei der des Chlorides, da sich sonst leicht etwas Oxyd bildet.

Cerbromid wurde als ein rein weisses, krystallinisches, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver erhalten, welches bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

Gefunden:		Berechnet für $CeBr_3$:
Br	62,82 %	63,16 %
Ce	36,28	36,84

Wie man sieht, ist auch die Darstellung der Bromide nach dieser Methode leicht durchzuführen.

Cerisulfate.

Während alle Cero- und die meisten Cerisalze gut untersucht sind und deren Zusammensetzung genau feststeht, liegen beim Cerisulfat ungenaue Angaben vor. Es existieren nach den verschiedenen Angaben zwei verschiedene Salze, ein gelbes, dessen Zusammensetzung einfach ist, und ein rotes von komplizierterer Formel. Diese Salze wurden hauptsächlich von Rammelsberg[3]), Hermann[4]), Zschiesche[5]), Czudnowitz[6]) und Jolin[7]) untersucht.

1) Soc. 37, 150.
2) Bl. [2] 22, 196.
3) P. A. 108, 45.
4) Journ. f. pr. Chem. 92, 119.
5) Journ. f. pr. Chem. 107, 80.
6) Journ. f. pr. Chem. 80, 18.
7) Bull. d. l. soc. chim. [2] 21, 536.

Zschiesche erhielt durch Erhitzen von Cerdioxyd mit überschüssiger Schwefelsäure hauptsächlich ein gelbes, beim Behandeln von überschüssigem Dioxyd mit einem Gemisch gleicher Teile Schwefelsäure und Wasser auf dem Wasserbade vorwiegend rotes Salz. Die anderen Forscher verfuhren ähnlich und erhielten aus der Lösung zuerst rotes, in hexagonalen Prismen krystallisierendes Salz, dann gelbes. Für letzteres findet sich die Formel $Ce_2(SO_4)_2 . 4H_2O$ angegeben, während ersterem folgende Formeln zukommen würden:

$Ce_2(SO_4)_3 . 3Ce(SO_4)_2 . 18H_2O$ } Rammelsberg (1859)
$Ce_2(SO_4)_3 . 3Ce(SO_4)_2 . 21H_2O$ } Rammelsberg (1873)
$Ce_2(SO_4)_3 . 9H_2O$ } Hermann (1843)
$Ce_2(SO_4)_3 . 4Ce(SO_4)_2 . 2H_2SO_4 . 25H_2O$ } Hermann (1865)
$Ce_2(SO_4)_3 . 5Ce(SO_4)_2 . H_2SO_4 . 26H_2O$ Zschiesche
$Ce_2(SO_4)_3 . 3Ce(SO_4)_2 . 31H_2O$ Jolin
$Ce_2(SO_4)_3 . 2Ce(SO_4)_2 . 24H_2O$ hält Mendelejeff[1]) für die wahrscheinlichste Formel.

Ich ging von reinem Ceriammoniumnitrat aus, welches bei der Verarbeitung des Cerit gewonnen und durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt worden war. Dasselbe wurde mit Ammoniak gefällt und das Hydroxyd nach vollständigem Auswaschen in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die tief braunrote Lösung eingedampft und der Rückstand mehrere Male zur Entfernung der Schwefelsäure aus Wasser umkrystallisiert. Dabei wurde immer das gelbe Salz zuerst erhalten, und dann erst, aber nicht bei allen Lösungen, schossen grosse rotbraune Krystalle an. Das gelbe Salz, aus feinen Nadeln bestehend, löst sich in wenig Wasser mit gelber Farbe auf, während das rote Salz von Wasser sofort unter Abscheidung basischen Salzes zersetzt wird.

Analyse des gelben Salzes.

Zur Metallbestimmung wurde das Salz 4—5 Stunden lang über dem Gebläse im Platintiegel stark geglüht; zur leichteren Überführung in Oxyd wurde hiebei ein trockener Ammoniakstrom in den Tiegel geleitet. Die Wasserbestimmung wurde durch Glühen eines Gemenges mit trockenem Bleichromat im Rohr und Absorption im Chlorcalciumrohr ausgeführt; die Schwefelsäure wurde durch Fällen

1) Ann. 168, 48.

der salzsauren Salzlösung mit Baryumchlorid bestimmt. Eine Kontrollbestimmung des Metalles durch Titration mit Natriumthiosulfat (s. rotes Salz) ergab denselben Wert, wie die gewichtsanalytische Methode.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet für $Ce(SO_4)_2 . 4H_2O$:
CeO_2	42,62 %	42,57 %
	42,16	
SO_3	39,34	39,61
H_2O	18,13	17,82

Analyse des roten Salzes.

Die Bestimmungen wurden genau so ausgeführt wie beim gelben Salz. Um zu sehen, ob das Salz alles Cer als Cerisalz enthalte, wurde eine abgewogene Menge desselben in eine angesäuerte Kaliumjodidlösung gegeben und das abgeschiedene Jod dann mit Natriumthiosulfat titriert. 1 ccm des letzteren entsprach 0,0140955 g Jod = 0,01909 g CeO_2. Dabei ergab sich, dass nur etwa halb so viel Jod frei gemacht wurde, als hätte frei werden sollen, wenn sämtliches Cer als Cerisalz vorgelegen hätte; es musste also das Salz noch Cerosalz enthalten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden:		Berechnet für $Ce_2(SO_4)_3 . 2Ce(SO_4)_2 . 20H_2O$:
	I.	II.	
CeO_2	42,12 %	41,79 %	43,21 %
	21,53	20,59	
SO_3	35,42		35,18
H_2O	21,37		22,61

Ein weiteres Salz wurde bei einer Reihe von Versuchen nicht erhalten und ergaben letztere die Existenz von zwei Salzen folgender Formeln:

I. $Ce_2(SO_4)_3 . 4H_2O$ gelb
II. $Ce_2(SO_4)_3 . 2Ce(SO_4)_2 . 20H_2O$ braunrot.